



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201139785 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：100102996 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 27 日
(51)Int. Cl. : **D21H17/56 (2006.01)** **D21H17/66 (2006.01)**
D21H21/50 (2006.01)
(30)優先權：2010/01/27 歐洲專利局 10 151 846.2
2010/02/03 美國 61/337,377
(71)申請人：歐亞發展公司(瑞士) OMYA DEVELOPMENT AG (CH)
瑞士
(72)發明人：布利 馬蒂斯 BURI, MATTHIAS (CH)；倫奇 山繆 RENTSCH, SAMUEL (CH)；
傑恩 派翠克 A C GANE, PATRICK A. C. (GB)
(74)代理人：閻啟泰；林景郁
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

聚乙烯亞胺作為含碳酸鈣材料水懸浮液的添加劑之用途

USE OF POLYETHYLENIMINES AS ADDITIVE IN AQUEOUS SUSPENSIONS OF CALCIUM
CARBONATE-COMPRISING MATERIALS

(57)摘要

至少一種聚乙烯亞胺作為含有 25 至 62vol%之至少一種含碳酸鈣材料之水懸浮液之添加劑的用途，其中該用途提供關於懸浮液之導電率的改良穩定度。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201139785 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：100102996

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 27 日

(51)Int. Cl. : **D21H17/56 (2006.01)**

D21H17/66 (2006.01)

D21H21/50 (2006.01)

(30)優先權：2010/01/27 歐洲專利局

10 151 846.2

2010/02/03 美國

61/337,377

(71)申請人：歐亞發展公司(瑞士) OMYA DEVELOPMENT AG (CH)

瑞士

(72)發明人：布利 馬蒂斯 BURI, MATTHIAS (CH)；倫奇 山繆 RENTSCH, SAMUEL (CH)；

傑恩 派翠克 A C GANE, PATRICK A. C. (GB)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

聚乙烯亞胺作為含碳酸鈣材料水懸浮液的添加劑之用途

USE OF POLYETHYLENIMINES AS ADDITIVE IN AQUEOUS SUSPENSIONS OF CALCIUM
CARBONATE-COMPRISING MATERIALS

(57)摘要

至少一種聚乙烯亞胺作為含有 25 至 62vol%之至少一種含碳酸鈣材料之水懸浮液之添加劑的用途，其中該用途提供關於懸浮液之導電率的改良穩定度。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含碳酸鈣材料之水懸浮液及向其中添加之添加劑的技術領域。

【先前技術】

在製備含碳酸鈣材料之水懸浮液時，熟練技術人員常需要選擇及引入添加劑來調節此懸浮液之一或多種特性。

在選擇此添加劑時，熟練技術人員必須記住此添加劑應保持成本效益且不應在此懸浮液之運輸、加工及應用期間的下游造成不當相互作用或影響。

熟練技術人員很少提及但本申請者意識到重要性的考慮事項之一為選擇不會造成明顯變化且亦即提高含碳酸鈣材料懸浮液之導電率的添加劑。

實際上，宜根據懸浮液導電率之量測值來調節該懸浮液之加工及運輸態樣。

舉例而言，該懸浮液通過既定通道或單元之流動速率可根據懸浮液導電率之量測值來控制。在 Klausner F 等人的標題為「A Conductance Based Solids Concentration Sensor for Large Diameter Slurry Pipelines」之公開案（J. Fluids Eng./第 122 卷/第 4 期/技術論文）中，描述一種根據導電率量測值量測通過既定直徑之管線的漿料之固體濃度的器具。基於此等導電率量測值，可能獲得展示漿料濃度自管道頂部至底部之變化以及區域平均濃度歷程的圖形顯示。

容器之填充度同樣可藉由偵測在沿容器壁之既定高度

下的導電率來管理。

然而，為了使用及利用基於導電率之量測值的該等調節系統，熟練技術人員面臨著選擇添加劑之挑戰，該等添加劑需要具有一或多種不會同時造成導電率值之顯著變化的功能。

含碳酸鈣材料懸浮液中使用的添加劑之功能之一為調節懸浮液之 pH 值，不管是藉由此懸浮液之酸化、中和亦或鹼化皆可。

尤其需要鹼化懸浮液來匹配引入懸浮液的應用環境之 pH 值，或為添加 pH 敏感性添加劑做準備。提高 pH 值之一步驟亦可用於消毒懸浮液或幫助懸浮液之消毒。必須調節 pH 值來避免加工期間碳酸鈣與酸性環境接觸後的不當溶解。

眾多該等 pH 調節添加劑可用於含碳酸鈣材料懸浮液之水懸浮液中且可為熟練技術人員所利用。

可用於提高含碳酸鈣材料水懸浮液之 pH 值的第一添加劑群組為含氫氧化物之添加劑，且尤其為鹼金屬及鹼土金屬氫氧化物。

舉例而言，US 6,991,705 係關於藉由組合鹼金屬氫氧化物進料（諸如氫氧化鈉進料）與二氧化碳進料來提高可包含碳酸鈣之紙漿懸浮液之鹼度。

如 EP 1 795 502 中所述，氫氧化鉀、氫氧化鎂及氫氧化銨為用於將 PCC 懸浮液之 pH 值控制在 10 至 13 之範圍內的其他此類添加劑。

可用於提高含碳酸鈣材料水懸浮液之 pH 值的第二添加劑群組為不含氫氧化物離子但在與水反應時產生該等離子之添加劑。

該等添加劑可為弱酸鹽，諸如鈉鹽。此類型添加劑之實例包括乙酸钠、重碳酸鈉、碳酸鉀及鹼性磷酸鹽（諸如三聚磷酸鹽、正磷酸鈉及/或正磷酸鉀）。

還可能利用基於氮之添加劑（包括例如氨、胺及醯胺）來提高含碳酸鈣材料水懸浮液之 pH 值。此等添加劑尤其可包括一級胺、二級胺或三級胺。用於提高懸浮液 pH 值之烷醇胺包括例如單乙醇胺（MEA）、二乙醇胺（DEA）及甲基胺基乙醇（MAE）。

所有上述添加劑根據與水反應之後在懸浮液中提供或產生氫氧化物離子之共同機制提高水懸浮液之 pH 值。

由文獻已知在鹼性條件下增加氫氧化物離子濃度同時造成導電率提高（「Analytikum」，第 5 版，1981，VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 第 185-186 頁，係關於「Konduktometrische Titration」）。

考慮到文獻中記錄的以上一般知識連同以下支持證據，即鹼金屬及鹼土金屬氫氧化物以及諸如三乙醇胺之胺類造成導電率顯著提高且同時提高含碳酸鈣材料水懸浮液之 pH 值（如下文實施例部分中所示），熟練技術人員不能預期一種特別的 pH 調節劑可根據與此等添加劑相同之機制提高懸浮液 pH 值，亦即由此在懸浮液中引入之氫氧化物離子將僅造成導電率之最小提高。

因此，完全意外地且與基於用於提高 pH 值之常用添加劑之預期對比，申請者認識到聚乙炔亞胺 (PEI) 可用作水懸浮液之添加劑來提高懸浮液 pH 值至少 0.3 個 pH 單位，同時將懸浮液導電率維持在 $100 \mu\text{S}/\text{cm}/\text{pH}$ 單位內，該水懸浮液具有在 8.5 與 11 之間的 pH 值且含有 25 至 62 vol% 之至少一種含碳酸鈣材料。

【發明內容】

因此，本發明之第一態樣係關於至少一種聚乙炔亞胺作為水懸浮液之添加劑來提高懸浮液 pH 值至少 0.3 個 pH 單位的用途，該水懸浮液含有以懸浮液之總體積計 25 至 62 vol% 之至少一種含碳酸鈣材料且具有在 8.5 與 11 之間的 pH 值，其中懸浮液導電率變化不超過每 pH 單位 $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

【實施方式】

本發明之「導電率」應意指根據下文實施例部分中所定義的量測方法量測的含碳酸鹽材料水懸浮液之導電率。

在本發明中，pH 值應根據下文實施例部分中所定義之量測方法來量測。

懸浮液中的固體材料之體積% (vol%) 根據在下文實施例部分中所定義之方法來測定。

在本發明之含義中「聚乙炔亞胺」(PEI) 包括通式 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-$ 之片段，其中 $n = 2$ 至 10,000。應瞭解除非在下文中另外指明，否則如本文中所示術語「聚乙炔亞胺」或「PEI」包括聚乙炔亞胺本身以及經修飾之聚乙炔亞胺及經修飾與未經修飾材料之混合物。本發明之聚乙炔亞胺

(PEI) 可為均聚合聚乙烯亞胺，其可由一級胺、二級胺與三級胺官能基之比率來定義。

在一較佳具體實例中，該至少一種聚乙烯亞胺添加劑以基於水之溶液形式添加至含碳酸鈣材料中。

在另一較佳具體實例中，至少一種聚乙烯亞胺係選自支鏈聚乙烯亞胺、直鏈聚乙烯亞胺及上述各物之混合物之群。在本發明支鏈聚乙烯亞胺之可能修飾之前，在本發明支鏈聚乙烯亞胺中的一級胺、二級胺與三級胺官能基之比率較佳在 1:0,86:0,42 至 1:1,20:0,76 之範圍內。

根據本發明之一較佳具體實例，至少一種聚乙烯亞胺係選自經修飾及未經修飾之聚乙烯亞胺之群。

在本發明中的聚乙烯亞胺包括仲乙亞胺（氮丙啶）之均聚物或其較高同系物，以及聚醯胺基胺或聚乙烯胺與仲乙亞胺之接枝聚合物或其較高同系物。聚乙烯亞胺可交聯或未交聯、四級銨化及/或藉由與環氧烷、碳酸二烷酯或碳酸烷二酯或 C1-至 C8-羧酸反應而經修飾。本發明聚乙烯亞胺可藉由與環氧烷（諸如環氧乙烷、環氧丙烷或環氧丁烷）、碳酸二烷酯（諸如碳酸二甲酯及碳酸二乙酯）、碳酸烷二酯（諸如碳酸乙二酯或碳酸丙二酯）或 C1-C8 羧酸反應而經修飾。本發明之經修飾 PEI 包括烷氧基化聚乙烯亞胺。烷氧基化聚乙烯亞胺（APEI）為此項技術中熟知的且包括丙氧基化聚乙烯亞胺（PPEI）及乙氧基化聚乙烯亞胺（EPEI）。製造 APEI 產物之當前方法由包括聚乙烯亞胺（PEI）之組成物開始。其他較佳經修飾之聚乙烯亞胺可藉

由未經修飾之 PEI 與一或多種 C1-C28 脂肪酸，較佳與一或多種 C6-C18 脂肪酸且尤佳與 C10-C14 脂肪酸（例如椰子脂肪酸）反應獲得。製造包含 PEI 之組成物之一方法係基於乙二胺（EDA）與乙烯亞胺（EI）在酸催化下，在諸如水之溶劑中的反應。常見 EI 之一實例為氮丙啶。在組成物中的所得聚乙烯亞胺（PEI）具有可用於其他化學轉化之一級胺、二級胺及三級胺官能基，例如經諸如環氧乙烷之環氧烷烷氧基化形成 APEI。本發明之 PEI 亦可由諸如乙二胺（EDA）之二元胺或多元胺、諸如氮丙啶之乙烯亞胺（EI）、水及酸催化劑製得。諸如硫酸、碳酸或任何低級羧酸催化劑之酸催化劑可用於製造包括 PEI 之組成物。組成物中的 PEI 可在較寬的分子量範圍內使用。PEI 之一級胺及二級胺、三級胺官能基可用於進一步以諸如環氧乙烷或環氧丙烷之環氧烷烷氧基化以分別產生 APEI 產物，諸如乙氧基化聚乙烯亞胺（EPEI）、丙氧基化聚乙烯亞胺（PPEI）。經修飾及未經修飾之 PEI 均為此項技術中所熟知且容易在市場上購得。

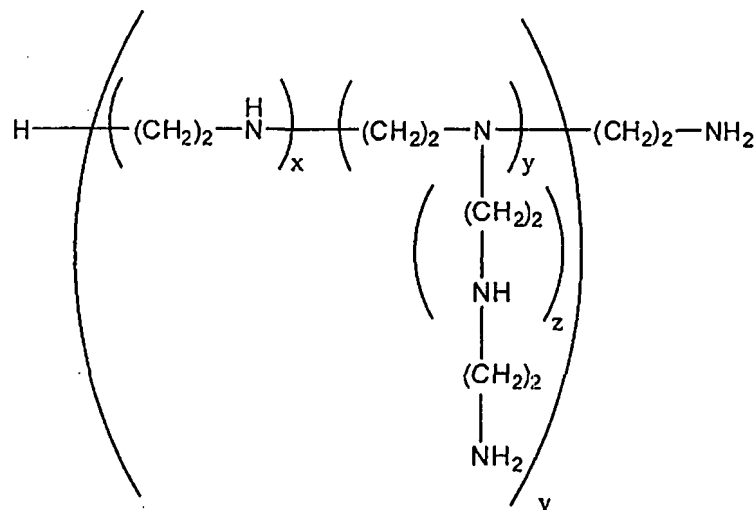
根據本發明之一較佳具體實例，至少一種聚乙烯亞胺經修飾且較佳經羧酸基團修飾，更佳經一或多種 C1-C28 脂肪酸、一或多種 C6-C18 脂肪酸或一或多種 C10-C14 脂肪酸修飾或藉由烷氧基化經修飾，較佳藉由乙氧基化經修飾，更佳藉由以 10 至 50 個環氧乙烷基團乙氧基化經修飾。

在本發明之一較佳具體實例中，至少一種聚乙烯亞胺具有在 100 g/mol 至 10,000 g/mol 範圍內之分子量。直鏈聚

乙烯亞胺之「分子量」可直接由各別化學式計算。在本發明之含義中的支鏈聚乙烯亞胺之「分子量」為藉由光散射 (LS) 技術量測的重量平均分子量。

在本發明之另一較佳具體實例中，至少一種聚乙烯亞胺係選自分子量為 100 至 700 g/mol 且較佳為 146 至 232 g/mol 之直鏈聚乙烯亞胺之群且較佳選自三伸乙四胺、五伸乙六胺及四伸乙五胺。直鏈聚乙烯亞胺可由通式 $H-[NH-CH_2-CH_2-]_n-NH_2$ 定義，其中 n 較佳為諸如 2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 之整數。

根據本發明之另一較佳具體實例，至少一種聚乙烯亞胺係選自重量平均分子量為 500 至 8000 g/mol 且較佳為 800 至 1200 g/mol 之支鏈聚乙烯亞胺之群。在本發明之含義中，術語「支鏈聚乙烯亞胺」亦包涵「球狀聚乙烯亞胺」。支鏈聚乙烯亞胺可具有以下通式：



在一較佳具體實例中，在添加至少一種聚乙烯亞胺之

前，該懸浮液具有在 700 與 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之間，且較佳在 800 與 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之間的導電率。

在另一較佳具體實例中，在添加至少一種聚乙炔亞胺之後，懸浮液導電率變化不超過每 pH 單位 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，且較佳不超過每 pH 單位 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 且變化較佳為導電率下降。

在另一較佳具體實例中，在添加至少一種聚乙炔亞胺之後，懸浮液導電率之變化不超過 10%，較佳變化不超過 6%，且更佳變化不超過 3%。

在另一較佳具體實例中，在添加至少一種聚乙炔亞胺之前，懸浮液具有在 9 與 10.3 之間的 pH 值。

在另一較佳具體實例中，以使水懸浮液之 pH 值提高至少 0.4 個 pH 單位之量將至少一種聚乙炔亞胺添加至該懸浮液中。

當在添加至少一種聚乙炔亞胺之前懸浮液 pH 值在 8.5 與 9 之間時，至少一種聚乙炔亞胺較佳以提高懸浮液之 pH 值至少 1.0 個 pH 單位的量添加至該懸浮液中。在添加至少一種聚乙炔亞胺之前懸浮液 pH 值在 9 與 10 之間的情況下，至少一種聚乙炔亞胺較佳以提高水懸浮液之 pH 值至少 0.7 個 pH 單位的量添加至該懸浮液中。

在添加至少一種聚乙炔亞胺之前，該懸浮液較佳具有在 5 與 100 $^{\circ}\text{C}$ 之間，更佳在 35 與 85 $^{\circ}\text{C}$ 之間，且甚至更佳在 45 與 75 $^{\circ}\text{C}$ 之間的溫度。

在一較佳具體實例中，至少一種聚乙炔亞胺以每公升該懸浮液之水相 500 至 15000 mg，較佳 1000 至 5000 mg，

且更佳 1300 至 4000 mg 之量添加至該懸浮液中。

至於在懸浮液中的該含碳酸鈣材料，此材料較佳包含以該含碳酸鈣材料之總當量乾重計至少 50 wt%，較佳至少 80 wt%，且更佳至少 98 wt% 之碳酸鈣。

該含碳酸鹽材料之碳酸鈣可為沈澱碳酸鈣 (PCC)、天然經研磨碳酸鈣 (NGCC)、表面反應之碳酸鈣 (SRCC) 或其混合物。

應瞭解表面反應之碳酸鈣係指由碳酸鈣與酸及二氧化碳反應產生的產物，該二氧化碳藉由酸處理當場形成及/或由外部供應，且該表面反應之天然碳酸鈣係以具有大於 6.0 之 pH 值 (在 20°C 下量測) 的水懸浮液形式來製備。該等產物尤其在 WO 00/39222、WO 2004/083316 及 EP 2 070 991 中描述，且此等參考案之內容在此歸入本申請案中。

在一較佳具體實例中，該懸浮液包含以該懸浮液之總體積計 45 至 60 vol% 且較佳 48 至 58 vol% 且最佳 49 至 57 vol% 之該含碳酸鈣材料。

在另一較佳具體實例中，至少一種聚乙炔亞胺在研磨該含碳酸鈣材料之步驟之前、期間或之後且較佳之後添加於該懸浮液中。

亦有利地，至少一種聚乙炔亞胺添加至乾燥形式之該含碳酸鈣材料中且較佳在形成該含碳酸鈣材料之懸浮液之前隨之經乾磨。

在向該懸浮液中添加至少一種聚乙炔亞胺之後，可將懸浮液引入裝備有基於導電率之調節裝置的單元中。

舉例而言，懸浮液可以高達根據懸浮液導電率之量測值確定的含量引入容器或單元中。

懸浮液可或者或另外通過懸浮液輸送量隨著懸浮液導電率之變化來調節之通道。

在此態樣中，「通道」可指輸送之受限區域，以及在無任何限制限定情況下的輸送，亦即在過程之一通道之後。

應瞭解可使用以上提及的本發明之具體實例且預期其以彼此組合之形式使用。

鑒於至少一種如上所述聚乙烯亞胺之用途的優勢，本發明之另一態樣係關於提高水懸浮液之 pH 值的方法，該水懸浮液含有 25 至 62 vol% 之至少一種含碳酸鈣材料且具有在 8.5 與 11 之間之範圍內的 pH 值，其中該方法包含以一定量添加至少一種聚乙烯亞胺至該懸浮液中的步驟，以使得懸浮液之 pH 值提高至少 0.3 個 pH 單位，較佳至少 0.5 或至少 0.7 個 pH 單位且同時由添加至少一種聚乙烯亞胺造成的懸浮液導電率變化不超過每 pH 單位 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，較佳不超過每 pH 單位 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 且極佳不超過每 pH 單位 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

根據本發明之另一具體實例，藉由本發明方法或用途獲得的懸浮液可用於油漆及/或紙張應用中。

應瞭解上文對於本發明之至少一種聚乙烯亞胺之用途描述的有利具體實例亦可用於本發明方法中。換言之，如上所述之較佳具體實例及此等具體實例之任何組合亦可用於本發明方法中。

本發明之範疇及關注將基於以下實施例來更好地理

解，該等實施例意欲說明本發明之某些具體實例且為非限制性的。

實施例

量測方法：

懸浮液 pH 值量測

懸浮液之 pH 值在 25°C 下，使用 Mettler Toledo Seven Easy pH 計及 Mettler Toledo InLab[®] Expert Pro pH 電極來量測。

首先使用在 20°C 下 pH 值為 4、7 及 10 之市售緩衝溶液（來自 Aldrich）對器具進行三點校正（根據分割法）。

報告之 pH 值為藉由器具偵測的終點值（當量測信號與在最後 6 秒內的平均值之差小於 0.1 mV 時，則為終點）。

懸浮液導電率量測

在 25°C 下，在使用 pendraulik 齒盤攪拌器在 1500 rpm 下攪拌此懸浮液之後即刻使用裝備有相應的 Mettler Toledo 導電率擴充單元及 Mettler Toledo InLab[®] 730 導電率探針之 Mettler Toledo Seven Multi 儀錶量測懸浮液之導電率。

首先使用來自 Mettler Toledo 之市售導電率校正溶液在相關導電率範圍內校正器具。藉由線性修正方式自動修正溫度對導電率之影響。

報告在 20°C 之參考溫度下量測的導電率。報告之導電率值為藉由器具偵測的終點值（當量測導電率與在最後 6 秒內的平均值之差小於 0.4% 時，則為終點）。

微粒材料之粒度分佈（直徑 < X 的粒子質量%）及重量

中位粒徑 (d_{50})

微粒材料之重量中位粒徑及粒徑質量分佈經由沈降法 (亦即分析在重力場中的沈降特性) 來測定。以 Sedigraph™ 5100 進行量測。

該方法及器具為熟練技術人員所知且常用於測定填料及顏料之粒度。在 0.1 wt% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 之水溶液中進行量測。使用高速攪拌器及超音波分散樣品。

黏度量測

在攪拌 1 分鐘之後，藉由使用 RVT 型 Brookfield™ 黏度計，在室溫下及以適當的盤式軸 2、3 或 4，在 100 rpm 之旋轉速度 (每分鐘轉數) 下，在室溫下量測布絡克菲爾德黏度 (Brookfield viscosity)。

材料在懸浮液中之固體體積含量 (vol%)

藉由固體材料體積除以水懸浮液之總體積來測定固體體積含量。

藉由稱重由蒸發懸浮液之水相及在 120°C 下乾燥所得材料至恆定重量獲得的固體材料及將此重量值除以固體材料之比重，從而轉化為體積值來測定固體材料之體積。

為了計算以上固體體積含量，下文利用本質上僅由碳酸鈣組成之材料的實施例使用 2.7 g/mL 之比重值，此值係基於 Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press; 第 60 版) 中針對天然方解石所列的比重值。

材料在懸浮液中之固體重量含量 (wt%)

藉由固體材料重量除以水懸浮液之總重量來測定固體

重量含量。

藉由稱重由蒸發懸浮液之水相及乾燥所得材料至恆定重量獲得的固體材料來測定固體材料之重量。

每公升懸浮液水相中以毫克計的添加劑之添加量

為了估計每公升懸浮液水相中的添加劑之量，首先自懸浮液之總體積減去固相之體積（參見上述固體體積含量測定）來測定每公升（1）水相之體積。

在下表 1 中提及及特性化以下測試中使用的 PEI：

名稱	CAS 編號	式/Mw	沸點
PEI 5000 (Lupasol® G100) (支鏈) [2]	9002-98-6	5000 g/mol	>> 200°C
Lupasol® 800 (支鏈) [2]	9002-98-6	800 g/mol	>> 200°C
PEI Mw 1200 g/mol (支鏈) [3]	9002-98-6	1200 g/mol	>> 200°C
三伸乙四胺[1]	112-24-3	H(NHCH ₂ CH ₂) ₃ NH ₂ 146 g/mol	大約 270-300°C
五伸乙六胺[1]	4067-16-7	H(NHCH ₂ CH ₂) ₅ NH ₂ 232 g/mol	大約 220-290°C (在 20 mbar 下)
四伸乙五胺[1]	112-57-2	H(NHCH ₂ CH ₂) ₄ NH ₂ 189 g/mol	大約 190-240°C (在 20 mbar 下)

[1] 根據技術數據表單 LANXESS Distribution GmbH

[2] 根據技術數據表單 BASF

[3] 根據技術數據表單 Sigma-Aldrich

實施例 1

此實施例使用源於挪威之天然碳酸鈣，其係藉由以下方式獲得：首先自發乾磨 10 至 300 mm 碳酸鈣岩石至對應於 d_{50} 在 42 至 48 μm 之間的細度，且隨後在 1.4 公升垂直型 atritor 研磨機中（Dynomill 1.4 L, Bachofen, Switzerland，使用 2.7 kg 0.7-1.5 mm 之 $\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$ 珠粒）在 77.5 wt% 之固體重量含量下在添加有以固體材料之當量

乾重計 0.65 wt% 經鈉及鎂中和之聚丙烯酸酯 ($M_w = 6000$ g/mol, $M_n = 2300$ g/mol) 之水中濕磨此乾磨過的產物，且使其再循環通過研磨機直至 90 wt% 之粒子具有 <2 微米之直徑，65 wt% 之粒子具有 <1 微米之直徑，15 wt% 之粒子具有 <0.2 微米之直徑，且達到約 0.8 微米之 d_{50} 。

隨後將所得懸浮液稀釋至 56.9 vol% 之固體體積含量。

將 0.4 kg 此懸浮液引入直徑為 8 cm 之 1 公升燒杯中。將 pendraulik 齒盤攪拌器引入燒杯中，使得該攪拌器之盤位於燒杯底部上方約 1 cm 處。下表中報告量測的初始懸浮液導電率及 pH 值。

在 5000 rpm 下攪拌，經 1 分鐘時間以指示量添加在下表 (PA = 先前技術之添加劑，IN = 本發明之添加劑) 中所述之各測試中指示的添加劑類型 (呈水溶液形式) 至漿料中。完成添加之後，再攪拌漿料 5 分鐘，之後量測懸浮液 pH 值及導電率。

測試		懸浮液固體體積含量 (vol%)	初始懸浮液導電率 (+/-10 μ S/cm) / pH 值 (+/-0.1)	添加劑類型 (呈溶液形式) / 溶液濃度	添加劑之添加量 (mg/L 水相)	添加劑添加之後的導電率 (+/-10 μ S/cm) / pH 值 (+/-0.1)	Δ 導電率
1	PA	56.9	1024/8.8	KOH/30%	3565	1767/12.9	+743
2	IN	56.9	1029/9.0	PEI M_w 5000 (Lupasol® G100)	3411	929/10.22	-82
3	IN	56.9	1101/8.7	PEI M_w 1200 g/mol	3546	1062/9.2	-87
4	IN	56.9	1177/8.3	PEI 800	3546	1078/10.4	-61
5	IN	56.9	1065/8.0	五伸乙六胺	3387	910/10.0	-78
6	IN	56.9	1065/8.0	四伸乙五胺	3387	946/10.3	-52
7	IN	56.9	1065/8.0	三伸乙四胺	3387	960/10.2	-48

-表 2-

初始懸浮液之 pH 值、導電率及黏度之差異係由於懸浮液之老化效應所致。

下表中給出以不同量添加的添加劑之其他詳細實驗結果。

測試	添加劑添加量 (mg/L 水相)	在 23°C±2°C 下之布絡克菲 爾德黏度[mPas]	在 23°C±2°C 下之 pH 值	在 23°C±2°C 下之 導電率
2	0	468	9	1029
	567	455	9.31	1004
	1138	473	9.34	985
	1706	498	9.44	970
	2273	620	9.84	950
	2840	944	10.11	932
	3411	1240	10.22	929

-表 3-

上表之結果顯示本發明之目標及優勢（尤其穩定的導電率）係藉由使用本發明 PEI 實現。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種至少一種聚乙炔亞胺作為水懸浮液之添加劑來提高該懸浮液之 pH 值至少 0.3 個 pH 單位的用途，該水懸浮液含有以該懸浮液之總體積計 25 至 62 vol% 之至少一種含碳酸鈣材料且具有在 8.5 與 11 之間的 pH 值，其中該懸浮液導電率變化不超過每 pH 單位 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，該至少一種聚乙炔亞胺以每公升該懸浮液之水相 500 至 15000 mg 之量添加至該懸浮液中。

2.如申請專利範圍第 1 項之用途，其特徵在於該至少一種聚乙炔亞胺添加劑以基於水之溶液形式添加至該含碳酸鈣材料中。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之用途，其特徵在於該至少一種聚乙炔亞胺係選自支鏈聚乙炔亞胺、直鏈聚乙炔亞胺及上述各物之混合物之群。

4.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於該至少一種聚乙炔亞胺係選自經修飾及未經修飾之聚乙炔亞胺及上述各物之混合物之群。

5.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於該至少一種聚乙炔亞胺具有在 100 g/mol 至 10,000 g/mol 之範圍內的分子量。

6.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於該至少一種聚乙炔亞胺係選自分子量為 100 至 700 g/mol 且較佳為 146 至 232 g/mol 之直鏈聚乙炔亞胺之群且較佳選自三伸乙四胺、五伸乙六胺及四伸乙五胺。

7.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於該至少一種聚乙烯亞胺係選自分子量為 500 至 8000 g/mol 且較佳為 800 至 1200 g/mol 之支鏈聚乙烯亞胺之群，其中在本發明支鏈聚乙烯亞胺之可能修飾之前，在該等支鏈聚乙烯亞胺中的一級胺、二級胺及三級胺官能基之比率較佳在 1:0,86:0,42 至 1:1,20:0,76 之範圍內。

8.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於該至少一種聚乙烯亞胺經修飾且較佳經羧酸基團修飾，更佳經一或多種 C1-C28 脂肪酸、一或多種 C6-C18 脂肪酸或一或多種 C10-C14 脂肪酸修飾及/或藉由烷氧基化，較佳藉由乙氧基化，更佳藉由以 10 至 50 個環氧乙烷基團乙氧基化來修飾。

9.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於在添加該至少一種聚乙烯亞胺之前，該懸浮液具有在 700 與 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之間且較佳在 800 與 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之間的導電率。

10.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於在添加該至少一種聚乙烯亞胺之後，該懸浮液導電率變化不超過每 pH 單位 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，較佳不超過每 pH 單位 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 且該變化較佳為導電率之下降。

11.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於在添加該至少一種聚乙烯亞胺之後，該懸浮液導電率變化不超過 10%，較佳變化不超過 6%，且更佳變化不超過 3%。

12.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於在添加該至少一種聚乙烯亞胺之前，該懸浮液具有在 9 與

10.3 之間的 pH 值。

13.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於該至少一種聚乙烯亞胺以提高該懸浮液之 pH 值至少 0.4 個 pH 單位之量添加至該懸浮液中。

14.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於在添加該至少一種聚乙烯亞胺之前該懸浮液 pH 值在 8.5 與 9 之間的情況下，該至少一種聚乙烯亞胺以提高該懸浮液 pH 值至少 1.0 個 pH 單位之量添加至該懸浮液中，且在添加該至少一種聚乙烯亞胺之前該懸浮液 pH 值在 9 與 10 之間的情況下，該至少一種聚乙烯亞胺以提高該懸浮液 pH 值至少 0.7 個 pH 單位之量添加至該懸浮液中。

15.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於在添加該至少一種聚乙烯亞胺之前，該懸浮液具有在 5 與 100°C 之間，較佳在 35 與 85°C 之間，且更佳在 45 與 75°C 之間的溫度。

16.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於該至少一種聚乙烯亞胺以每公升該懸浮液之水相 1000 至 5000 mg，且更佳 1300 至 4000 mg 之量添加至該懸浮液中。

17.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於該含碳酸鈣材料包含以該含碳酸鈣材料之總重量計至少 50 wt%，較佳至少 80 wt%，且更佳至少 98 wt% 之碳酸鈣。

18.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於該含碳酸鹽材料之碳酸鈣為沈澱碳酸鈣 (PCC)、天然經研磨碳酸鈣 (NGCC)、表面反應之碳酸鈣 (SRCC) 或其混合

物。

19.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於該懸浮液包含以該懸浮液之總體積計 45 至 60 vol%，較佳 48 至 58 vol%且最佳 49 至 57 vol%之該含碳酸鈣材料。

20.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於該至少一種聚乙炔亞胺在研磨該含碳酸鈣材料之前、期間或之後且較佳之後添加於該懸浮液中。

21.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於該至少一種聚乙炔亞胺添加至乾燥形式之該含碳酸鈣材料中，且視情況在形成該含碳酸鈣材料懸浮液之前隨之經乾磨。

22.如前述申請專利範圍中任一項之用途，其特徵在於在添加該至少一種聚乙炔亞胺至該懸浮液中之後，該懸浮液引入裝備有基於導電率之調節裝置之單元中。

23.如申請專利範圍第 22 項之用途，其特徵在於在添加該至少一種聚乙炔亞胺至該懸浮液中之後，該懸浮液以高達由該懸浮液導電率之量測值確定之含量引入容器或單元中。

24.如申請專利範圍第 22 項之用途，其特徵在於在添加該至少一種聚乙炔亞胺至該懸浮液中之後，該懸浮液通過懸浮液輸送量隨著該懸浮液導電率之變化來調節之通道。

25.一種用於提高水懸浮液之 pH 值的方法，該水懸浮液含有 25 至 62 vol%之至少一種含碳酸鈣材料且具有在 8.5 與 11 之間之範圍內的 pH 值，其特徵在於該方法包含以一

定量添加至少一種聚乙炔亞胺至該懸浮液中的步驟，以使得該懸浮液之 pH 值提高至少 0.3 個 pH 單位且同時該懸浮液導電率變化不超過每 pH 單位 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，較佳不超過每 pH 單位 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 且極佳不超過每 pH 單位 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

26. 一種藉由如申請專利範圍第 25 項之方法獲得的懸浮液於油漆及/或紙張應用中的用途。

八、圖式：

無

定量添加至少一種聚乙炔亞胺至該懸浮液中的步驟，以使得該懸浮液之 pH 值提高至少 0.3 個 pH 單位且同時該懸浮液導電率變化不超過每 pH 單位 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，較佳不超過每 pH 單位 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 且極佳不超過每 pH 單位 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

26. 一種藉由如申請專利範圍第 25 項之方法獲得的懸浮液於油漆及/或紙張應用中的用途。

八、圖式：

無

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無